

A influência do *Thiobacillus Thiooxidans* na corrosão do aço inoxidável 430 em H_2SO_4 1 mol L⁻¹

The influence of *Thiobacillus Thiooxidans* in the corrosions of stainless steel 430 in H_2SO_4 1 mol L⁻¹

Priscila Anunziato

Mestre em Química Aplicada
Universidade Estadual do Centro
Oeste (PR) - UNICENTRO
Email: anunziatopriscila@gmail.com

Martha Tussolini

Mestranda em Química Aplicada
Universidade Estadual do Centro
Oeste (PR) - UNICENTRO
E-mail: marthatussolini@gmail.com

Rebeca Caparica

Graduada em Biologia,
Universidade Estadual do Centro
Oeste (PR) - UNICENTRO
E-mail: rebeca@unicentro.br

Cynthia Beatriz
Furstenberger

Doutora em Biologia,
Universidade Estadual do Centro
Oeste (PR) - UNICENTRO
E-mail: cbfurst@gmail.com

Paulo Rogério Pinto
Rodrigues

Doutor em Ciências
Área de Físico-Química
Departamento de Química, Setor de
Ciências Exatas e de Tecnologia
Universidade Estadual do Centro
Oeste (PR) - UNICENTRO
E-mail: prprodriques@unicentro.br

Resumo

A corrosão microbiológica é um dos grandes problemas industriais da atualidade. O objetivo desse trabalho é estudar a influência da *Thiobacillus Thiooxidans* (**TT**) na corrosão do aço inoxidável 430 em H_2SO_4 1 mol L⁻¹. Nesse trabalho, foram empregadas as técnicas de: medidas gravimétricas, polarização anódica potencioestática (PA) e potenciodinâmica cíclica (PC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV). Os resultados gravimétricos mostraram que, em 180 minutos de imersão do aço no meio contendo **TT**, há a formação de biofilme, o qual, inicialmente, bloqueia a corrosão do metal. A PA mostrou que o **TT** atua catalisando a reação de oxidação do aço 430 nesse meio, sendo que resultados semelhantes foram obtidos pela EIE. A aplicação da PC, na região passiva do aço 430, nesse meio, gera a inibição da geração de biofilmes em sua superfície, resultado este comprovado pela MEV.

Palavras-chave: Corrosão microbiológica, biofilme, aço inoxidável 430.

Abstract

*Microbiological corrosion is a big problem in today's industry. The objective of this study is to understand the influence of *Thiobacillus Thiooxidans* (**TT**) in the corrosion of 430 stainless steel (SS) in H_2SO_4 1 mol L⁻¹. The techniques employed were: measures of mass loss, cyclic potentiodynamic polarization (CPP) and potentiostatic anodic polarization (PAP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), optical (OM) and scanning electron microscopy (SEM). The gravimetric results showed that with the steel immersed for 180 minutes in a solution containing **TT**, biofilm formation occurs, which initially blocks the corrosion of the metal. The PAP has shown that the **TT** works as a catalizer for the oxidating reaction of 430 SS, similar results were obtained by EIS. The implementation of CPP in the passive region of the 430 steel, in this solution, inhibits biofilm generation on the surface, which was confirmed by SEM.*

Keywords: Microbiological corrosion, biofilm, 430 SS.

1. Introdução

O aço inoxidável possui elementos de liga, tais como cromo, níquel, molibdênio, etc, que minimizam sua oxidação, permitindo que esse metal tenha elevada resistência à corrosão em diferentes meios (Carbó, 2001; Andrade, 1995, Rodrigues, 1996 e 1998). Portanto essa denominação inoxidável não é correta, porque, na realidade, os próprios aços chamados inoxidáveis estão sujeitos à corrosão em

determinadas circunstâncias (Tussolini, 2007).

Os aços inoxidáveis podem ser classificados em austenítico, ferrítico, martensítico, duplex e especiais. A série 300 engloba os aços inoxidáveis austeníticos, não magnéticos e com estrutura cúbica de face centrada (Rodrigues, et al. 1999). A série 400 é a dos aços inoxidáveis ferríticos, magnéticos e com estrutura cúbica de corpo centrado. Esta última série pode ser dividida em: ferríticos e martensíticos (Klein, 2005).

O aço utilizado nesse trabalho é o aço inoxidável ferrítico 430, que possui, em sua composição, um teor superior a 16% de cromo (Rodrigues, et al. 1997). Esse aço tem ótima resistência à corrosão e boa capacidade de estampagem, o que justifica a sua utilização na fabricação de talheres, pias, fogões, entre outros produtos (Cunha, 2003).

Contudo a corrosão microbiológica tem sido um dos grandes problemas industriais, pois os microorganismos induzem, aceleram ou mantêm a reação de corrosão, em uma interface metal/solução, biologicamente condicionada pelos biofilmes (Eric, 1998).

Os mecanismos associados à corrosão microbiologicamente induzida se devem à presença física das células microbianas na superfície do metal ou pela sua própria atividade metabólica (Song, et al., 2008). A corrosão microbiológica pode ocasionar uma passivação do metal base, causando uma minimização da velocidade de corrosão (corrosão uniforme) no início do processo corrosivo ou mesmo ocasionar corrosão localizada (alveolar ou pites), seja por geração de uma oxidação mais intensa na parte inferior dos biofilmes ou pelo deslocamento do biofilme (Lipp, 1997).

O objetivo desse trabalho é estudar o efeito da *Thiobacillus Thiooxidans* (*TT*) na corrosão do aço inoxidável ferrítico 430 em ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹.

2. Materiais e métodos

O material utilizado como substrato foi o aço inoxidável ferrítico 430. Os

corpos-de-prova de aço inoxidável foram lixados com lixas de SiC de grana 220, 320, 400, 600 e 1200, sucessivamente. Para a microscopia eletrônica de varredura (MEV), as amostras foram polidas até pasta de diamante de 1 µm. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi da marca Shimadzu, modelo SS 550. Para os ensaios eletroquímicos, foram empregadas as seguintes soluções:

1. Meio de cultura (**E.C.**) utilizando-se 20 g de triptose, 5 g de lactose, 1,5 g de sais biliares, 5 g de cloreto de sódio e completando o volume para 100 mL de água bidestilada.
2. H_2SO_4 1 mol L⁻¹ com 10% de **E.C.**
3. H_2SO_4 1 mol L⁻¹ com 10% **E.C.** e 10 % de *Thiobacillus Thiooxidans* (**TT**).

Para os ensaios gravimétricos, as amostras empregadas do aço inoxidável 430 tinham área média de 12 cm². Nesses ensaios, as amostras de aço foram imersas em solução de ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹, com e sem *Thiobacillus Thiooxidans*, por diferentes intervalos de tempo. A balança analítica utilizada era da marca AND, modelo HR-120. Sua precisão, para as medidas era de $\pm 8 \times 10^{-4}$ g.

As medidas eletroquímicas feitas foram: curvas de polarização potencioestáticas anódicas, polarização cíclica anódica, ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os ensaios de polarização cíclica anódica foram feitos a uma velocidade de varredura de 1 mVs⁻¹, enquanto os de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados no potencial de corrosão (E_{corr}), com uma amplitude de perturbação de 10 mV, numa faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz e com taxa de aquisição de dados de 10 pontos/década. Nas medidas eletroquímicas, utilizou-se, como eletrodo de trabalho, uma placa de aço inoxidável com área média de 2 cm², como contra-eletrodo, uma placa de platina de grande área e como eletrodo de referência foi utilizado Hg/Hg₂SO₄ (ESM).

Todos os ensaios foram realizados em triplicata e a uma temperatura de $23 \pm 2^\circ C$.

3. Resultados

Os resultados médios obtidos através das medidas gravimétricas são apresentados nas Figuras 1 e 2.

As medidas de E_{corr} são apresentadas na Tabela 1.

Curvas de polarização potencioestáticas anódicas foram levantadas para o aço 430 em H_2SO_4 1 mol L⁻¹, sem e com **TT**, e são apresentadas nas Figuras 3 e 4.

Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica do tipo Nyquist e de ângulo de fase de Bode, para o aço 430 em H_2SO_4 1 mol L⁻¹, sem e com **TT**, são, respectivamente, apresentados nas Figuras 5 e 6.

Amostras de aço 430, polidas até pasta diamante de 1 µm, foram imersas por 1 hora, em H_2SO_4 1 mol L⁻¹, sem e com **TT**. Antes e após a imersão, foram realizados ensaios por MEV, os quais são apresentadas nas Figuras 7 A a 7 C.

Duas formas de polarização anódica do aço 430, em H_2SO_4 1 mol L⁻¹, contendo **TT** foram executadas:

- (1^a) **Estática**, aplicando-se um potencial (E) fixo (polarização potencioestática) de 0 V no eletrodo de aço 430 em relação ao eletrodo de referência sulfato mercurioso (ESM), por 90 minutos.
- (2^a) **Cíclica** (PC - 90 ciclos em 90 minutos) com perturbação de ± 100 mV em relação ao E = 0 V (região passiva).

Os resultados dos dois tipos de polarização aplicados ao aço 430, em relação à morfologia da superfície, são apresentados nas Figuras 8 A e 8 B.

4. Discussão

Análise gravimétrica

Os ensaios gravimétricos foram realizados para a obtenção da velocidade de corrosão V_{corr} em diferentes tempos de imersão, empregando-se a equação 1. Os resultados foram obtidos na ausência e presença de **TT**.

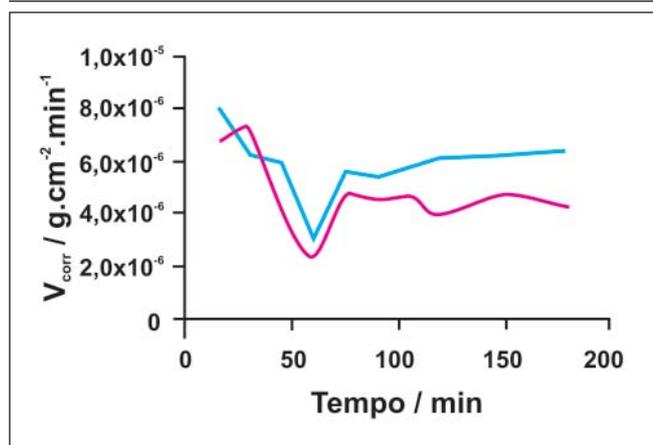


Figura 1 - Velocidade de corrosão para o aço inoxidável 430 imerso em H_2SO_4 1 mol L^{-1} sem (—) e com (—) TT.

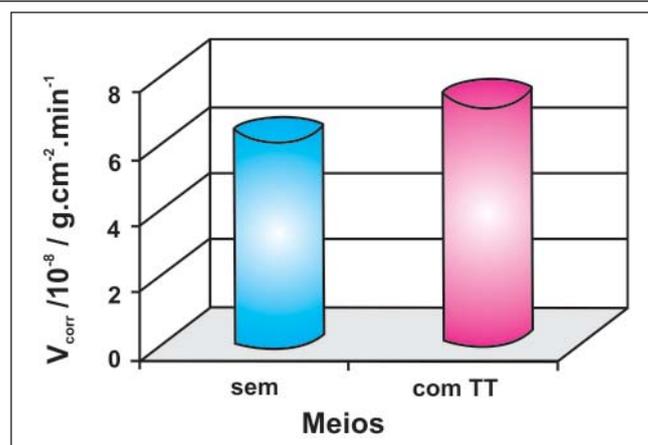


Figura 2 - Velocidade de corrosão para o aço inoxidável 430 após 5 horas de imersão em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , sem (—) e com (—) TT.

Tabela 1 - Potenciais de corrosão para o aço 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} sem e com TT.

H_2SO_4 1 mol L^{-1}	E_{corr} (mV) vs. ESM
Sem TT	-949 ± 5
Com TT	-943 ± 5

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{At} \quad (\text{equação 1})$$

Onde:

V_{corr} = velocidade de corrosão ($g \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$)

Δm = variação da massa ($m_i - m_f$)

m_i = massa da amostra antes da imersão

m_f = massa da amostra após imersão.

A = área média da amostra (cm^2).

t = tempo de imersão da amostra (min).

Na Figura 1, os dois meios contêm H_2SO_4 1 mol L^{-1} , sem e com TT. No sistema com presença de TT, há uma pequena aceleração do processo nos primeiros minutos (~ 25 minutos), provavelmente, devido ao fato de que, para esses tempos de imersão, os microorganismos fixam-se ao substrato metálico em regiões preferenciais, provocando, provavelmente, a geração de micropilhas na superfície metálica. Mas, após 25 minutos, pode estar ocorrendo uma deposição em toda superfície do metal,

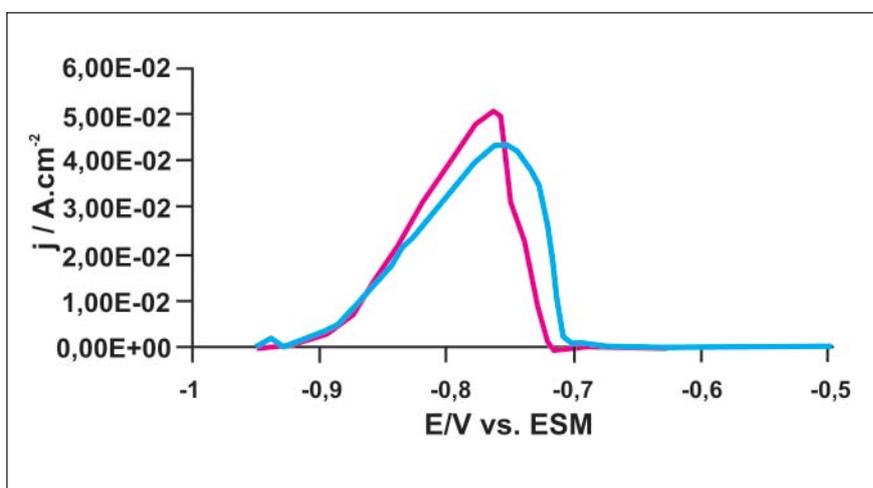


Figura 3 - Região ativa de curvas de polarização potencioestática anódica do aço inox 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , contendo E.C. (—) sem e (—) com TT.

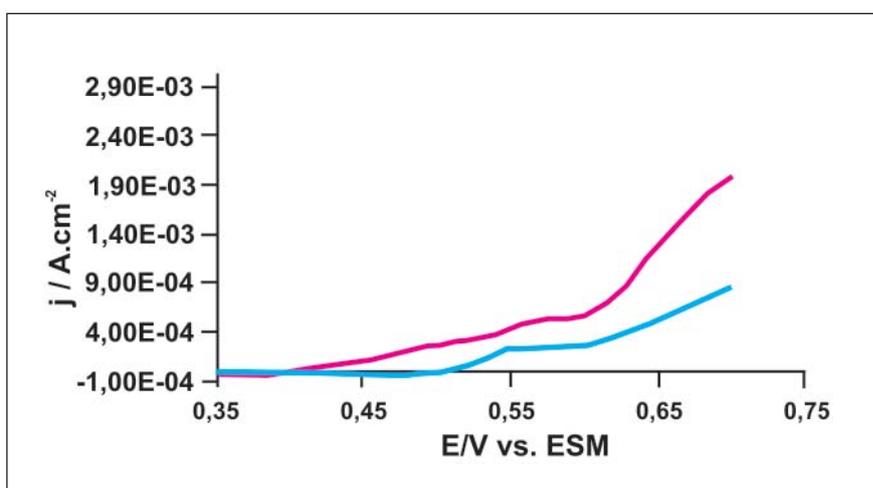


Figura 4 - Região transpassiva das curvas de polarização potencioestática anódica do aço 430 em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} , contendo E.C., (—) sem e (—) com TT.

levando a uma minimização da perda da velocidade de corrosão em relação ao sistema sem *TT* até 180 minutos.

Observa-se, ainda, que o sistema com *TT* é oscilante, quando comparado ao sistema sem *TT*. Após aproximadamente 75 minutos de imersão, tal fato pode ser justificado pela possível corrosão localizada gerada na superfície do aço inoxidável 430 pela presença de biofilmes.

Na Figura 2, nota-se, que em tempos maiores de experimentação, nesse caso cinco horas, os *TT* aceleram o processo corrosivo do aço 430, aumentando a V_{corr} em relação ao sistema sem *TT*.

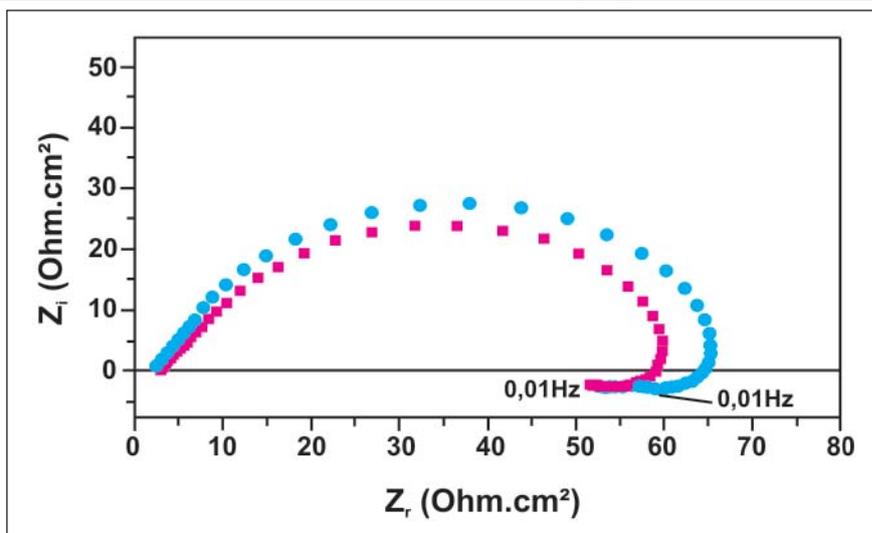


Figura 5 - Diagramas de Nyquist no E_{corr} para o aço inoxidável 430 em H_2SO_4 1 mol L⁻¹, (—) sem *TT* e (—) com *TT*.

Caracterização eletroquímica

A Tabela 1 mostra que, com a adição de *TT*, em H_2SO_4 1 mol L⁻¹, o potencial do aço 430 não sofreu alteração significativa.

Verifica-se, nas curvas de polarização potencioestáticas anódicas (Figura 3), que a adição de *TT* ao sistema aumenta a densidade de corrente do aço 430, mostrando que os microorganismos possuem um efeito catalisador na oxidação do aço inoxidável 430 em meio de H_2SO_4 1 mol L⁻¹ contendo *TT*. Na Figura 4, verifica-se que, na região transpassiva, do sistema contendo *TT*, a densidade de corrente é maior do que os sem *TT*, sugerindo que estes continuam catalisando a reação de oxidação do aço 430 nessa região anódica (transpassiva).

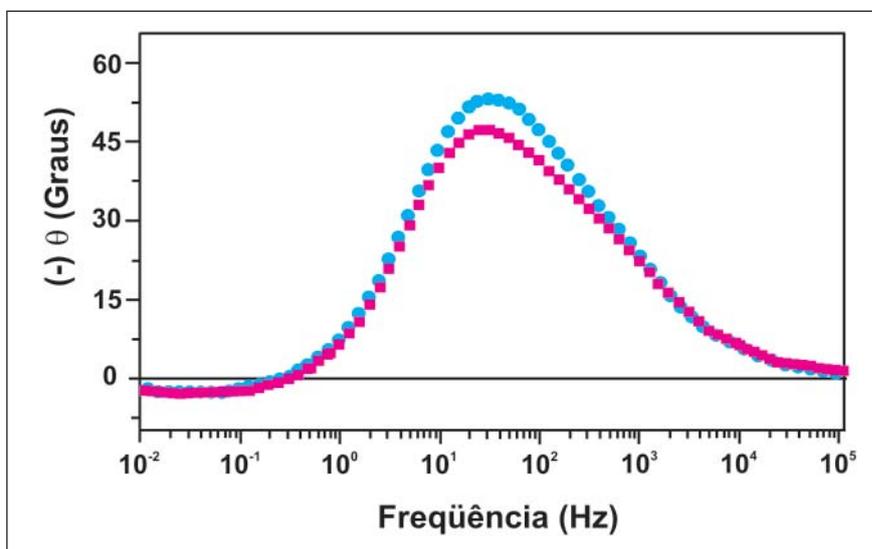


Figura 6 - Diagramas de ângulo de fase Bode no E_{corr} para o aço inoxidável 430 em H_2SO_4 1 mol L⁻¹, (—) sem *m* e (—) com *TT*.

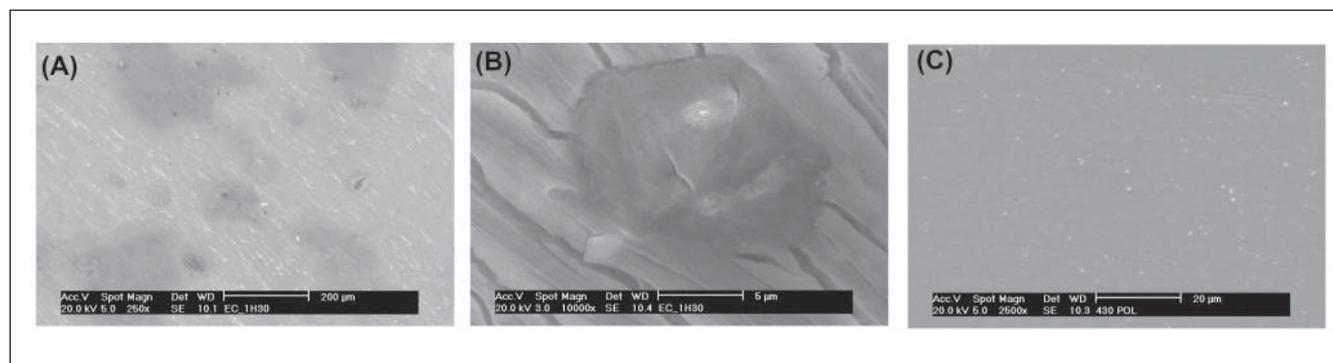


Figura 7 - Micrografias da superfície do aço 430 geradas por eletrônica de varredura: (A) após imersão da amostra de aço 430 por 90 minutos no meio (E.C.). (B) após imersão da amostra de aço 430 por 90 minutos no meio (E.C.) + *TT*. (C) Amostra do aço 430 somente polido até pasta diamante de 1 μm.

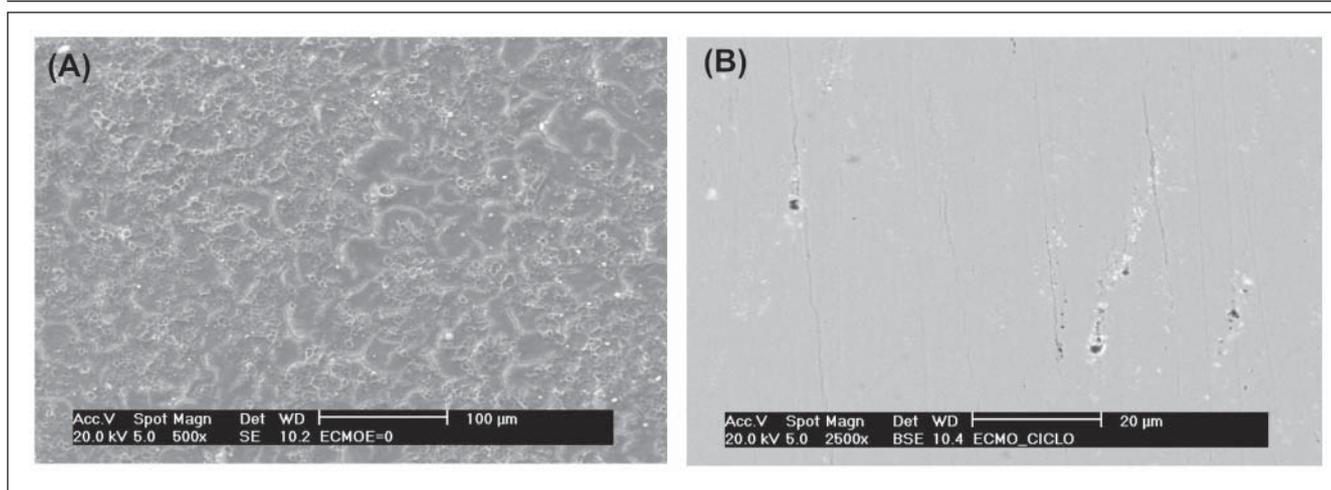


Figura 8 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície do aço 430 após imersão em H_2SO_4 1 mol L^{-1} com TT e polarização; (A) Estática e (B) Cíclica.

Os resultados das (EIE) (Figuras 5 e 6) sugerem que o biofilme formado na superfície do aço inoxidável 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} pode gerar uma corrosão acentuada.

Os valores de impedância medidos mostraram que os materiais estudados não são passivos nas condições de estudo. Observa-se, na Figura 5, um arco capacitivo e um arco indutivo.

O arco indutivo está relacionado a um possível ataque à superfície metálica, promovendo a dissolução do substrato metálico. Verifica-se que, no meio contendo TT, há uma diminuição da resistência em relação ao meio que não os continha, mostrando que a corrosão é mais acentuada para o meio com TT.

Pela análise dos digramas de Bode apresentados na Figura 6, pode ser observada a presença de apenas uma constante de tempo em frequências entre 100Hz a 10Hz. Tal constante de tempo pode ser atribuída à reação de transferência de carga na interface metal/eletrólito. Também pode ser observado que maiores valores de ângulos de fase foram medidos para o sistema sem TT, comprovando que, em presença de TT, a corrosão do aço 430 é mais acentuada. Os valores de ângulos de fase negativos medidos em frequências abaixo de 0,1Hz comprovam a presença do arco indutivo, observado no diagrama de Nyquist.

Avaliação da morfologia

Verifica-se, pelo MEV da Figura 7B, que, na presença de TT, a corrosão do metal base é acentuada com vários pontos de TT.

Na Figura 8A, a polarização anódica favoreceu a nucleação do biofilme no substrato metálico, enquanto que, na Figura 8B, não se observa o mesmo comportamento, pois a utilização de PC impede a aderência dos TT na forma de biofilme, agindo como um inibidor do processo de corrosão microbiológica para o aço 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} .

5. Conclusões

- (1) Os *Thiobacillus Thiooxidans* (TT) geram biofilmes na superfície do metal, sendo que, nos primeiros 180 minutos, diminui a velocidade de corrosão, mas, após esse tempo, aumenta a intensidade de corrosão do aço 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} .
- (2) Há uma diminuição da resistência de polarização do aço inoxidável 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} com TT, sugerindo uma aceleração do processo corrosivo.
- (3) A polarização anódica potencios-tática do aço inoxidável 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} com TT favorece a formação de um biofilme na superfície metálica.

- (4) A polarização cíclica potenciodinâmica, na região passiva do aço inoxidável 430, em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , com TT, dificulta a formação do biofilme, podendo ser utilizada como processo inibidor de corrosão microbiológica para esse aço no meio estudado.

6. Agradecimentos

Ao CNPq, à CAPES e à Fundação Araucária.

7. Referências bibliográficas

- ANDRADE, A. H. P., RODRIGUES, P. R. P., AGOSTINHO, S. M. L. Caracterização do benzotriazol como inibidor para o aço inoxidável ferrítico. *Acta Microscópica*, v. 4, p. 39-40, 1995.
- CARBÓ, H. M. Aço inoxidável - aplicações e especificações. *Catálogo Acesita*, volume único, 2001.
- CUNHA, M. T. *Estudo comparativo dos inibidores benzotriazol e tolitriazol na oxidação de materiais ferrosos em meio de ácido sulfúrico*. São Paulo: Instituto de Química da USP, 2003. (Dissertação de Mestrado em Eletroquímica).
- ERIC, J.R. *Eyetech Research*, 1998. p. 625.
- KLEIN, J. K. *O estudo por espectroscopia de fotoelétrons da camada passiva em aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos sob diferentes tratamentos superficiais*. Curitiba: Universidade Estadual do Paraná, 2005. (Dissertação de mestrado em Engenharia de Materiais).

- LIPP, L., PLETCHER, D. *Electrochim. Acta*, 1997, 42, 1091.
- RODRIGUES, P. R. P., AOKI, I. V., ANDRADE, A. H. P., OLIVEIRA, E., AGOSTINHO, S. M. L. Effect of benzotriazole on the electrochemical and corrosion behaviour of type 304 stainless steel in 2 M sulphuric acid solution. *British Corrosion Journal*, Inglaterra, v. 31, n. 4, p. 305-308, 1996.
- RODRIGUES, P. P. R. et alii. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTROCHEMICAL METHODS IN CORROSION RESEARCH -EMCR97, *Anais...* Trento - Itália, 25 a 29 de agosto, 1997.
- RODRIGUES, P. R. P., ANDRADE, A. H. P., AGOSTINHO, S. M. L. Benzotriazole as corrosion inhibitor for type 304 stainless steel in water-ethanol media containing 2 M H_2SO_4 . *British Corrosion Journal*, Inglaterra, v. 33, n. 3, p. 211-213, 1998.
- RODRIGUES, P. R. P., ZERBINO, J. O., AGOSTINHO, S. M. L. Voltammetric and ellipsometric studies of films formed on 304 stainless steel in sulphuric acid solution without and with benzotriazole. *Materials Science Forum*, Itália, v. 288, p. 1299-1310, 1998.
- RODRIGUES, P. P. R. et alii. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA - SIBEE, 11. *Anais...* Maragogi - Alagoas, Brasil, 1999. p. 547-550.
- SONG, F. M. et alii. *Corrosion Science*, Volume 50, p. 70-83, 2008.
- TUSSOLINI, M. et alii. Estudo do comportamento eletroquímico do benzotriazol e benzimidazol na oxidação do aço inoxidável tipo ABNT 304. *REM - Revista Escola de Minas*, v. 60, n. 1, 2007.

Artigo recebido em 23/06/2009 e aprovado em 18/01/2010.

Descubra as muitas informações da: **Geologia, Mineração, Metalurgia & Materiais e Engenharia Civil.**



Assine e publique na Rem

Conheça o nosso site: **www.rem.com.br**